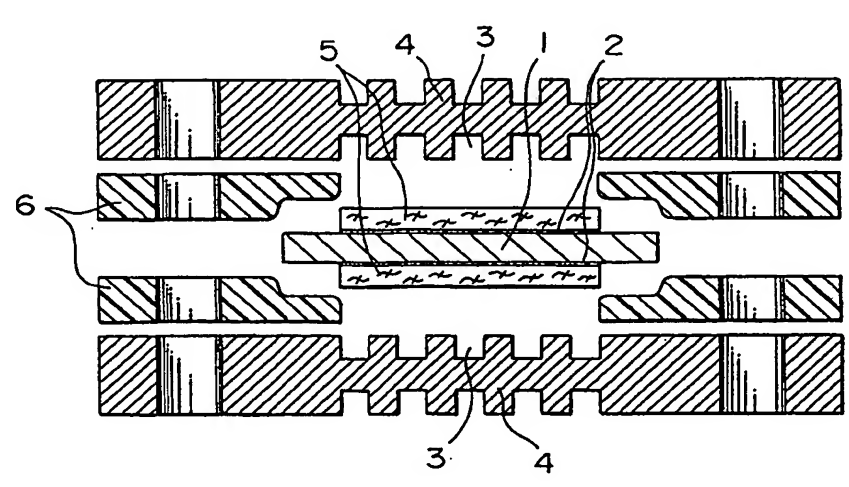


PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> H01M 4/86, 4/88, 8/02, 8/10	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO00/11741  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年3月2日(02.03.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/04312  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年8月9日(09.08.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/234374 1998年8月20日(20.08.98) 特願平11/30952 1999年2月9日(09.02.99)  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 松下電器産業株式会社 (MATSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/J) 〒571-0050 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 行天久朗(GYOTEN, Hisaaki)(JP/J) 〒575-0013 大阪府四条畷市田原台3-10-2 Osaka, (JP) 安本栄一(YASUMOTO, Eiichi)(JP/J) 〒576-0021 大阪府交野市妙見坂5-8-104 Osaka, (JP) 内田 誠(UCHIDA, Makoto)(JP/J) 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka, (JP) 菅原 靖(SUGAWARA, Yasushi)(JP/J) 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14 Osaka, (JP) 西田和史(NISHIDA, Kazufumi)(JP/J) 〒570-0016 大阪府守口市大日東町18-4 ハイッ西口202 Osaka, (JP)	<b>(73) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 羽藤一仁(HATOH, Kazuhito)(JP/J) 〒574-0076 大阪府大東市曙町6番地 住道パークハイッ714号 Osaka, (JP) 小野之良(ONO, Yukiyoishi)(JP/J) 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町40-1 Osaka, (JP) 小原英夫(OHARA, Hideo)(JP/J) 〒571-0014 大阪府門真市千石西町4-38-407 A-402 Osaka, (JP) 森田純司(MORITA, Junji)(JP/J) 〒570-0032 大阪府守口市菊水通1-16-22 松楠寮318 Osaka, (JP) 武部安男(TAKEBE, Yasuo)(JP/J) 〒576-0054 大阪府交野市幾野4-9-203 Osaka, (JP) 神原輝壽(KANBARA, Teruhisa)(JP/J) 〒563-0021 大阪府池田市畑1-8-13 Osaka, (JP) 酒井 修(SAKAI, Osamu)(JP/J) 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14-330 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 石井和郎(ISHII, Kazuo) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書	
<b>(54) Title: FUEL CELL AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 燃料電池およびその製造方法    <b>(57) Abstract</b> A unit cell comprises a pair of electrodes, each having a catalytic layer and a gas diffusion layer; an electrolyte layer placed between the electrodes; a separator provided outside one electrode and including a passage for delivering fuel gas to the electrode; and a separator provided outside the other electrode and including a passage for delivering oxidant gas to the electrode. Such unit cells are stacked to form a fuel cell. At least any of the catalytic layer, the gas diffusion layer and the surface of the passage have repellency. This fuel cell exhibits desirable characteristics.		

(57)要約

本明細書は、触媒反応層とガス拡散層とを有する一対の電極と、前記一対の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池であって、少なくとも前記触媒反応層、ガス拡散層または流路表面が撥水性を有する燃料電池を開示する。これにより、優れた電池性能を有する燃料電池を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LU	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BS	バハマ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## 発明の名称

燃料電池およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、ポータブル電源、分散型電源、電気自動車用電源、家庭内電源システム、及びコージェネレーションシステムなどに使用される常温作動型の燃料電池に関する。

## 背景技術

燃料電池は、水素などの燃料ガスと空気などの酸化剤ガスを電極の触媒層において電気化学的に反応させ、電気と熱を同時に供給するものである。また、電極間に配置する電解質としては、リン酸型燃料電池においては、SiCマトリックス材料にリン酸を含浸させたものが用いられる。また、高分子電解質型燃料電池では、パーフルオロカーボンスルホン酸膜が用いられる。そして、この電解質の両面に、白金系金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする電極の触媒反応層（以下、単に「触媒層」という。）を密着して形成する。さらに、触媒反応層の外面には、ガス通気性と導電性を兼ね備えた一对の電極基材を密着させて配する。この基材と触媒層が電極を構成する。この電極と電解質の接合体を電解質膜電極接合体（MEA）という。さらに、この電極の外側には、MEAを機械的に固定するとともに、隣接するMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性セパレータ板が配置される。

通常、電極基材にはカーボン繊維が用いられ、セパレータ板にはカーボンが用いられる。そして、セパレータ板が電極と接触する部分には、

電極面に反応ガスを供給し、かつ生成ガスや余剰ガスを排出するためのガス流路が形成される。

水素が供給される電極では、ガス流路から電極基材を経て触媒層へ供給された水素が酸化し、水素イオンとなってリン酸水溶液中へ入る。空気が供給されるもう一方の電極では、触媒層において酸素がリン酸水溶液中の水素イオンと反応して水が生成する。その結果、電子が外部回路を通過して水素側電極から空気側電極へ流れることによって発電する。したがって、それぞれの触媒層へは水素や空気などの反応ガスを供給し、水蒸気などのドレインガスを効率よく除去するための経路の確保が必要である。

また、例えば固体高分子電解質型燃料電池においては、高分子電解質膜の含水状態を飽和に維持するために、反応ガスを加湿して供給している。一方、発電反応に伴って反応生成水が発生し、加湿して供給された反応ガスに反応生成水が加わることとなる。その結果、水蒸気によって反応ガスの濃度が低下し、高出力を実現するためには電極及び触媒層内部の反応サイトへ多量のガスを供給しなければならない。

そこで、従来はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系ポリマーなどの撥水剤を、触媒層、電極基材及びセパレータ板上のガス流路の表面に適用することにより、撥水処理を行っていた。このような撥水剤には、SiCマトリックスに含浸したリン酸水溶液の電池外への漏出を抑制する働きがあるとも考えられる。

フッ素系ポリマーなどの撥水剤は、従来、つぎのようにして所定の部位に適用されていた。例えばカーボン繊維紙やセパレータのガス流路に、フッ素系ポリマーのコロイド分散液を含浸、塗布した後、溶媒を乾燥により除去する。そして、350～450℃で熱処理してカーボン繊維やセパレータのガス流路にフッ素系ポリマーを固着させるのである。

また、触媒層については、予めフッ素系ポリマーの撥水剤を固着したカーボン粉末と、白金を担持したカーボン粉末との混合物を用いて触媒層を形成していた。前記フッ素系ポリマーとしては、P T F Eの他にも、パーフルオロメチル基などの種々の置換基で修飾し、ガラス転移点などの物性を変えたフッ素系ポリマーも用いられる。

また、リン酸型燃料電池の他に、水溶液系の燃料電池として固体高分子電解質型燃料電池があり、その触媒層や電極基材にも同様に撥水剤が適用され得る。

しかし、P T F Eなどのフッ素系ポリマーは水との接触角が110度以下であり、撥水性が不十分である。例えば高電流密度で出力して水が大量に生成するときや、ガス流量を小さくしたときなど、電池の運転条件によっては、生成あるいは結露した水の除去が困難となり、電池性能の低下を招いていた。さらに、このようなフッ素系ポリマーは、カーボン材料との接合性が不十分であり、長期の運転により、フッ素系ポリマーが流出し、徐々に撥水性が低下するという問題があった。

そのため、より高性能の電池を得るためには、水との接触角がより大きく、撥水性の高い撥水剤を用いることが望ましい。また、撥水剤を被処理面に有効に適用するためには、撥水剤のコロイド分散液を塗布・乾燥後、350℃以上の高温で熱処理する必要がある。しかし、この方法によると、高い耐熱性を有する撥水处理剤を用いなければならない。

一方、耐熱性の低い材料の撥水处理には、撥水剤のコロイド分散液を塗布・乾燥した状態で用いなければならない。しかし、被処理面に撥水剤が固着されていないので、長期間電池を運転すると、撥水剤が脱落し撥水性が低下する可能性がある。さらに、このような方法では、撥水处理を施したい部分、例えば電極基材の片側の表面に限定して撥水处理を施すことが困難である。

## 発明の開示

以上のような問題点を解決するために、本発明は、触媒層とガス拡散層とを有する一对の電極と、前記一对の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池において、少なくとも前記触媒層、ガス拡散層または流路表面に撥水性を付与することとした。

前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面には、疎水性基及び官能基を有するシラン化合物を含む撥水处理剤、またはフッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物からなる撥水处理剤を用いて撥水处理することにより撥水性を付与することができる。

前記シラン化合物は疎水性基及び官能基を有するのが好ましく、前記疎水性基の主鎖及び側鎖の少なくとも一方に、ハイドロカーボン鎖及びフルオロカーボン鎖の少なくとも1種を有するのが好ましい。

前記シラン化合物としては、式： $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_i-(\text{CH}_2)_j-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表される化合物であるのが好ましい。

また、前記フッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物からなる撥水处理剤としては、フッ素化ピッチ及び溶媒からなる撥水处理剤を用いるのが好ましい。

前記ピッチの平均分子量は500～10000であるのが好ましく、前記ピッチに含まれるフッ素原子と炭素原子の比(F/C)は1.25～1.65であるのが好ましい。

また、前記フッ素化ピッチに含まれるフッ素原子と水素原子の比(F/H)は9以上であるのが好ましく、前記フッ素化ピッチの水に対する接触角は130度以上であるのが好ましい。

さらに、前記フッ素化ピッチは、石炭系ピッチまたは石油系ピッチを直接フッ素化することにより合成することができる。

一方、前記電解質層は固体高分子膜からなるのが好ましい。

さらに、本発明は、触媒層とガス拡散層とを有する一对の電極と、前記一对の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池の製造方法において、(a) シラン化合物及び溶媒からなる撥水処理剤、またはフッ素化ピッチ及び溶媒からなる撥水処理剤を、少なくとも触媒層、ガス拡散層または流路表面を構成する材料に塗布する工程、及び(b) 前記溶媒を乾燥、除去することにより前記シラン化合物またはフッ素化ピッチを固着する工程を有する燃料電池の製造方法にも関する。

さらにまた、本発明は、触媒層とガス拡散層とを有する一对の電極と、前記一对の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池の製造方法において、少なくとも触媒層、ガス拡散層または流路表面を構成する材料に、フッ素化ピッチを蒸着する工程を含む燃料電池の製造方法に関する。

この場合、さらに前記触媒層とガス拡散層との界面に、フッ素化ピッチを蒸着する工程を含むのが有効である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1において作製した燃料電池の単電池の構成を示す概略断面図である。

図 2 は、実施例 1 において作製した燃料電池の概略縦断面図である。

図 3 は、実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 で得た燃料電池の電流－電圧特性を示す図である。

図 4 は、実施例 1 及び比較例 1 で得た燃料電池の電池平均電圧の時間変化を示す図である。

図 5 は、実施例 3 で作製した燃料電池の単電池の構成を示す概略縦断面図である。

図 6 は、実施例 3 で作製した燃料電池の電極の触媒層の構成を示す模式図である。

図 7 は、実施例 3 で作製した燃料電池と従来電池の初期性能を表す図である。

図 8 は、実施例 4 において作製した固体高分子型燃料電池と従来電池の性能を表す図である。

図 9 は、実施例 5 において作製した固体高分子型燃料電池と従来電池の性能を表す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、触媒層とガス拡散層とを有する一对の電極と、前記一对の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池において、少なくとも前記触媒層、ガス拡散層または流路表面に撥水性を付与する。もちろん、前記触媒層、ガス拡散層および流路表面のうちの 2 箇所以上、またはすべての部分に撥水性を付与することも有効である。

すなわち、本発明は、従来のフッ素系ポリマーに代えて、より接触角



の大きいシラン化合物、またはフッ化黒鉛や高級環状フッ化炭化水素などのフッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物を用いることによって燃料電池の性能を改善するものである。

このように、前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面に撥水性を付与することができるものとしては、疎水性基及び官能基を有するシラン化合物を含む撥水処理剤、またはフッ素原子及び炭素原子を含む化合物を含む撥水処理剤が挙げられる。これらの撥水処理剤を含浸、塗布または蒸着により適用することにより、前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面に優れた撥水性を付与することができる。

まず、疎水性基及び官能基を有するシラン化合物を含む撥水処理剤について説明する。

ここでいうシラン化合物は、疎水性基及び官能基を有し、前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面に適用されると、前記官能基部分で化学的に結合する。そして、前記疎水性部分により、撥水性を発揮するのである。

前記官能基としては、前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面を構成する材料に化学的に結合し得るものであれば特に制限はないが、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。特に反応性に優れるという観点から、メトキシ基であるのが好ましい。

特に、前記官能基が親水性を有する場合を考慮して、前記疎水性基は、その主鎖及び側鎖の少なくとも一方に、ハイドロカーボン鎖及びフルオロカーボン鎖の少なくとも1種を有するのが好ましい。

このとき、前記シラン化合物としては、具体的に、例えば式： $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_i - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表される化合物を用いるのが好ましい。

撥水処理により、前記シラン化合物を前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面に適用する方法としては、例えばカーボンペーパーなどからなるガス拡散層を採用する場合、プラズマ処理によって前記ガス拡散層に活性水素を含む水酸基を導入し、この水酸基と前記官能基との間において化学的結合をさせればよい。

次に、もう一方のフッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物を含む撥水処理剤について説明する。

ここでいう非ポリマー性化合物は、官能基の役割を果たすフッ素原子部分において、前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面に化学的に結合する。したがって、フッ化黒鉛の他、高級環状フッ化炭化水素なども用いることができる。

なかでも、高級環状フッ化炭化水素を含むフッ素化ピッチは、パーフルオロベンゼンなどのフッ素系溶媒に良く溶解、被処理材に塗布、乾燥するだけで固着し、ガスフローによって脱落しにくいという特徴がある点から好ましい。

さらに前記フッ素化ピッチは、分子量が数千とポリマーに比べて大幅に小さく、形状もポリマーのように糸状でなく塊になっているため、温度を上げるとガス化することができる。その結果、蒸着によって、撥水処理を施したい部分、たとえば電極の拡散層の片側の表面のみに撥水処理を施すことができ、燃料電池の性能を改善することができる。

なお、ピッチとは、一般的に、フルオランスレン ( $C_{15}H_{16}$ )、ピレン ( $C_{10}H_{10}$ ) 及びクリセン ( $C_{18}H_{12}$ ) などの高級環状炭化水素を含むものである。

これに対し、本発明において用いるフッ素化ピッチとしては、種類によっては石油系ピッチをそのまま用いることができる。また、石油系ピッチを直接フッ素化処理することにより得ることができる。

このような、直接フッ素化は、石油系ピッチを加熱しながら、フッ素ガスを吹き込むことにより行うことができる。

なお、前記石油ピッチとしては、炭素骨格に6員環を有し、この6員環が積層した平面構造を有する化合物を含むものピッチを用いるのが好ましい。

前記フッ素化ピッチの平均分子量は、500～10000であるのが好ましい。

また、前記フッ素化ピッチに含まれるフッ素原子と炭素原子の比（F/C）は、1.25～1.65であるのが特に好ましい。

さらに、前記フッ素化ピッチに含まれるフッ素原子と水素原子の比（F/H）は、9以上であるのが好ましい。

さらに、前記フッ素化ピッチの水に対する接触角は、十分な撥水性を付与するという理由から、130度以上であるのが好ましい。

撥水处理により、前記フッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物フッ化炭素を前記触媒層、ガス拡散層または流路の流路表面に適用する方法としては、例えばカーボンペーパーなどからなるガス拡散層を採用する場合、フッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物及び溶媒を含む撥水处理剤をガス拡散層を構成する材料に含浸し、乾燥することにより、フッ素原子部分において化学的結合をさせればよい。

また、本発明の燃料電池においては、前記電解質層として、固体高分子膜を用いることができる。すなわち、本発明は、固体高分子電解質型燃料電池にも関する。

また、本発明は、前記燃料電池の製造方法において、

（a）シラン化合物及び溶媒からなる撥水处理剤、またはフッ素化ピッチ及び溶媒からなる撥水处理剤を、少なくとも触媒層、ガス拡散層または流路表面を構成する材料に塗布する工程、及び（b）前記溶媒を乾燥、

除去することにより前記シラン化合物またはフッ素化ピッチを固着する工程を有する燃料電池の製造方法をも提供する。

工程（a）及び工程（b）における具体的条件について、前述した条件の他は、従来公知の方法に従って行えばよい。

さらに、本発明は、前記燃料電池の製造方法において、少なくとも触媒層、ガス拡散層または流路表面を構成する材料に、フッ素化ピッチを蒸着する工程を含む燃料電池の製造方法にも関する。

この場合、前記触媒層とガス拡散層との界面に、フッ素化ピッチを蒸着する工程を含んでもよい。これにより、撥水性をさらに向上させることができる。

なお、前述した本発明の特徴以外の技術的事項については、従来の燃料電池と同様であってよい。

以下に、実施例を用いて本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

## 実施例

### 実施例 1 及び比較例 1

本実施例において採用した燃料電池の単電池の構成を示す概略断面図を図 1 に示す。

アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約 30 Å の白金粒子を 25 重量%担持したものを電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散した分散液を混合し、ペースト状にした。

次に、触媒層と拡散層とを有する電極の基材となるカーボン不織布に、シラン化合物を用いて撥水処理を施した。撥水処理はまず、厚さ 400 μm のカーボン不織布に、300 W で 5 分間のプラズマ処理を施した後、

カーボン不織布に活性水素を含む水酸基を付与した。次に、5重量%の  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  / メタノール溶液を調製し、前記の表面処理を施したカーボン不織布を含浸した。次いで、室温で1時間乾燥を行った後、100℃で15分間焼成し、カーボン不織布の表面に、シロキサン結合を介して共有結合した  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  による撥水層を形成した。

実施例1に対する比較例として、カーボン不織布に、PTFEを用いて撥水処理を施したものを作製した。具体的には、前述のカーボンペーパーを、ポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパーションに含浸した後、乾燥し、400℃で30分加熱処理することで、カーボンペーパーに撥水性を付与した。

以上のようにして撥水処理を施したカーボン不織布を2枚用意し、それぞれの片面に、前記ペーストを原料としスクリーン印刷法を用いて、触媒層2を形成した。形成後の反応電極中に含まれる白金量は  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は  $1.2 \text{ mg/cm}^2$  となるよう調整した。

これら2枚のカーボン不織布電極5を、ともに触媒層2の面を内側に向け、両者の間に、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂からなる厚さが  $50 \mu\text{m}$  の高分子電解質膜1を挟んで重ね合わせた後、これを乾燥した。

ここで、カーボン不織布電極5は長さ及び幅をともに10cmとし、長さ及び幅が12cmの高分子電解質膜1の中央に配置した。

このようにして得られたカーボン不織布電極5と高分子電解質膜1の接合体においては、高分子電解質膜1とカーボン不織布電極5が、白金を担持したカーボン粉末と高分子電解質膜1からなる触媒層2によって結合されていることが確認された。

カーボン不織布電極 5 と高分子電解質膜 1 の接合体を、その両面からカーボン製のフェノール樹脂を含浸しガス透過性を抑えたセパレータ 4 で挟み込み、単電池を得た。セパレータ 4 は、厚さが 4 mm で、その表面には切削加工により幅及び深さがいずれも 1 mm のガス流路溝 3 を同一方向に多数刻んだ。

ここで、セパレータ 4 と高分子電解質膜 1 との間を電氣的に絶縁し、かつ内部のガスの漏出を抑制するために、シール材 6 としてフッ素系樹脂製のシートを両者の間に挟み込んだ。

以上の材料を用い、図 2 に示した燃料電池（電池スタック）を構成した。図 2 は、本実施例において作製した燃料電池の概略縦断面図である。電池スタックの単電池積層方向において、上側と下側の両面に冷却板を兼ねたエンドプレート 11 を配し、積層方向に  $10 \text{ kgf/cm}^2$  で加圧保持した。アノードには水素ガスを、カソードガスには空気を、それぞれ水素ガスの利用率が 70%、空気の利用率が 20% となるように供給した。また、それぞれのガス供給部には温度調節装置及び加湿装置を設け、供給ガスの温度は、基本的に電池温度と同じに設定し、湿度は、供給ガスの露点温度が電池温度より  $15^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$  低くなるように設定した。

本実施例で得た燃料電池の電流－電圧特性を図 3 に示す。ただし、特性評価用の電池には、図 2 に示す電池を 10 個積層したものをを用いた。図 3 において、比較例 1 として作製したカーボン不織布にポリテトラフルオロエチレンを用いて撥水処理を施した電池では、高電流密度で出力すると性能が大きく低下する。これに対し、本実施例のシラン化合物で撥水処理を施した拡散層による電池は、高電流密度で出力しても高い性能を維持することが分かる。

さらに、本実施例の電池の電流密度を  $0.4 \text{ A/cm}^2$  としたときの

電池電圧の時間変化を評価した。その結果を図4に示す。図4から、比較例1の電池は、駆動時間と共に電池出力が低下するが、本実施例のものは長期にわたって優れた特性を維持することが分かる。この原因は、シラン化合物により撥水処理をした拡散層は撥水性がきわめて良好であり、かつ拡散層との結合力が極めて高いため、長期に渡って高い信頼性を維持することが出来るたものと考えられる。

## 実施例2

本実施例では、図1におけるカーボン不織布電極5に、5重量%の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ /メタノール溶液による撥水処理を行った他は、実施例1と同一の電池を作製した。

撥水処理は以下のように行った。図1におけるカーボン不織布電極5を300W5分程度プラズマ処理して、カーボン不織布電極5に活性水素を含む水酸基を付与した。次に、5重量%の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ /メタノール溶液を調製し、カーボン不織布電極5を含浸して、室温で1時間乾燥を行った。その後、100℃で15分間焼成し、カーボン不織布電極5にシロキサン結合を介して共有結合した $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ による撥水層を形成した。

本実施例の電池の電流-電圧特性を図3に示す。ただし、特性評価用の電池には、実施例1と同様に単電池を10個積層したものをを用いた。図3より、本実施例の電池は、高電流密度で出力しても高い性能が維持されることが分かる。

## 実施例3

本実施例で作製した燃料電池の単電池の構成を示す概略縦断面図を図5に示す。

粒径が数ミクロン以下のカーボン粉末を塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末表面に白金触媒を担持した。カーボンと担持した白金の重量比は、ほぼ 1 : 1 とした。

触媒層 2 1 の撥水剤として、フッ化黒鉛を用いた。フッ化黒鉛は、フッ素と炭素がほぼ 1 : 1 で化合しているもので、水との接触角は約 1 4 3 度であった。このフッ化黒鉛を白金担持カーボン粉末と 5 重量%の割合で混合し、エチルアルコールを主体とした溶媒を加えて混練しインクとした。

一方、電極基材 2 2 となる厚さ 5 0 0 ミクロンのカーボンペーパーを、前記と同じフッ化黒鉛を超音波分散させた有機溶媒中に含浸し、乾燥して撥水性を付与した。前記の白金担持カーボン及びフッ化黒鉛を含むインクを、撥水処理した電極基材の片面に金属マスクを用いて、均一に塗布し乾燥させて触媒層 2 1 を形成した。

多孔質 S i C 板でできたマトリックス材 2 3 に、約 9 6 重量%のポリリン酸を含浸した。そして、この S i C 板に、前記触媒層を形成した一対の電極を、両面から接合した。さらに、これらの触媒層に反応ガスを供給したり、生成ガスを排出するためのガス流路溝を設けたリブ付きカーボン板からなる一対のセパレータ板 2 4 によって、前記電極を挟持して単電池を構成した。

次に、電池温度を 2 0 0 ℃程度にコントロールするためのヒータや断熱材、反応ガスの供給装置などを接続した。供給するガス圧を大気圧にして測定を行い、撥水剤として P T F E を用いた従来の電池の性能と比較した。

図 7 に示すように、初期性能としては、従来電池が 6 0 0 m V - 2 0 0 m A / c m <sup>2</sup> であるのに対して、本発明の電池では 6 5 0 m V - 2 0 0 m A / c m <sup>2</sup> と性能が大幅に向上した。これは P T F E の水との接触



角が約 110 度であるのに対して、フッ化黒鉛の接触角が 143 度と大きいことから、電極反応の起こる触媒層である三相帯がリン酸電解液や生成水で濡れすぎることなく、良好な状態に保持されたためであると考えられる。

#### 実施例 4

フッ化黒鉛に代えて、水との接触角が大きく、被処理面への固着が容易な撥水剤を検討した。溶剤に可溶なフッ素系有機物としてポリフッ化ビニリデン及び直接フッ化処理を施したピッチを選定した。

実験結果ではポリフッ化ビニリデンの接触角が 100 度程度なのに対して、前記ピッチは最大で 145 度であった。また、ポリフッ化ビニリデン溶液は粘度が高く扱いが難しいのに対して、前記ピッチを溶媒として例えばパーフルオロベンゼンに溶解させたものは、比較的粘度が低く、取り扱いも容易であった。これは分子がポリマーではなく、その形も塊状であるためと考えられる。また、撥水性が高いのは前記ピッチを構成する高級環状炭化水素が撥水性に優れる長いフッ素原子含有炭素鎖を有するからであると考えられる。

本実施例に用いた代表的なピッチは白色の粉末で、石炭系ピッチの直接フッ素化によって得た。反応温度を 60～120℃前後とし、反応時間は 4～12 時間であった。

前記ようにしてフッ素化処理を施したピッチを溶媒パーフルオロベンゼンに溶解し、白金触媒を担持したカーボン粉末に加えて混合後、乾燥した。これにより、白金触媒を担持したカーボン粉末に撥水性を付与した。同様に前記ピッチのパーフルオロベンゼン溶液を電極の基材に含浸し、乾燥することによって電極を構成する基材にも撥水性を付与した。前記ピッチを構成する炭化水素が固着した状態を顕微鏡で観察すると、

被処理面にしっかりと融着していることが確認された。ここで、図 6 は、実施例 3 で作製した燃料電池の電極の触媒層の構成を示す模式図である。図 6 に示すように、白金触媒 26 を担持したカーボン粉末 25 と、フッ化黒鉛 27 とが、均一に分布して融着されていることがわかる。

異なる条件下で合成したフッ素化処理ピッチを用いて、触媒層には 5 重量%、電極基材（すなわちガス拡散層）には 10 重量%となるようにそれぞれ撥水処理を施したリン酸型燃料電池を構成した。図 8 に、そのなかの代表的なピッチとして、石炭系ピッチを原料とし、平均分子量が約 2000 で、フッ素とカーボンの比（F/C）が約 1.4、フッ素と水素の比（F/H）が約 1.2 のものを用いた電池性能を、従来の PTFE を用いたものと比較して表した。

初期性能として従来電池が  $600\text{ mV} - 200\text{ mA/cm}^2$  に対して、本発明の電池では  $670\text{ mV} - 200\text{ mA/cm}^2$  と性能が大幅に向上した。また、100 時間連続運転後も性能の低下は認められなかった。

次に、フッ素化処理ピッチの最適化を図るために、原料や分子量、構成元素比の異なるフッ素化処理ピッチを用いて実験を行い、次の結果を得た。

すなわち、原料としては石炭系ピッチの他には石油系ピッチも良好で、平均分子量としては 500 ~ 10000 が従来の PTFE を用いた電池より性能が高かった。F/C 比としては 1.25 ~ 1.65、F/H 比としては 9 以上がそれぞれ好ましかった。また、接触角としては 130 度以上であれば性能改善が著しいことが分かった。さらに、X線回折や NMR 法などの公知の解析手法により分子構造を調べると、撥水剤として用いて性能の改善が大きいものは、炭素骨格が 6 員環を主体とし、積層した平面構造を有しているものであることがわかった。

## 実施例 5

電極における撥水性制御が重要である電池として、これまでの実施例で説明したリン酸型燃料電池の他に、固体高分子型燃料電池についても評価を行った。固体高分子型は、フッ素系の電解質膜に水分を含み、その水分量によって性能が大きく左右されるので、撥水性制御がより重要であると考えられる。

電極の触媒層の撥水剤として、新たに前記フッ素化処理後のピッチを表面に塗着した白金担持カーボン粉末を、電解質膜のアルコール溶液中に混練し、スラリーとした。また、同じフッ素化処理後のピッチによって電極基材となるカーボンペーパーに撥水处理を施した。このカーボンペーパーの片面に、前記のカーボン粉末を含むスラリーを均一に塗布して触媒層を形成した。こうして触媒層を形成した2枚のカーボンペーパーからなる電極を、触媒層を内側に向け、固体高分子電解質膜を挟んで重ね合わせた後、乾燥してMEAとした。2枚のカーボンペーパーからなる電極は、長さ及び幅とともに10cmとし、長さ及び幅ともに12cmの高分子電解質膜の中央に配置した。このMEAを、その両面から気密性を有するカーボン製のセパレータ板で挟み込んで単電池を構成とした。

電池試験の結果は、図9に示すように、従来のPTFEを用いた電池が600mV-700mA/cm<sup>2</sup>に対して、本発明の電池では650mV-700mA/cm<sup>2</sup>と性能を飛躍的に改善することができた。

これまで実施例として用いたリン酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池とも新しい撥水剤を用いた撥水处理は、触媒層と電極の基材（すなわち、拡散層）との両方に施したが、どちらか一方でもある程度の効果を有する。また、ガス流路となるセパレータの溝やマニホールド孔に同様に撥水处理を施すことも有効であると考えられる。

## 実施例 6

実施例 3～5 においては、アルコールに分散させたり、パーフルオロベンゼンに溶解させた撥水処理剤を被撥水処理材に含浸し、乾燥するという方法を用いた。一方、電極の触媒部分における三相帯の働きを考慮すると、より局所的な撥水処理が望ましいと考えられる。

また、フッ素化処理後のピッチが含む炭化水素は、有機物ではあるがポリマーではないので昇華する。そこで、固体高分子型燃料電池の種々の構成面に熱蒸着によって前記ピッチを蒸着した電池を試作した。前記ピッチの蒸着によって撥水処理した部分は、電極のガス流路側の面、電極の基材の触媒層側の面（すなわち触媒層とガス拡散層との間の面）、塗布・乾燥後の触媒層が高分子電解質膜と接合する面である。電池試験の結果は、電極の基材の触媒層側の面に撥水処理を施したものが最も効果的であった。

## 産業上の利用の可能性

本発明によれば、燃料電池を構成する触媒層、ガス拡散層および流路表面のすくなくともひとつの箇所に優れた撥水性を付与することができ、これにより、優れた電池性能を発揮する燃料電池を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 触媒反応層とガス拡散層とを有する一対の電極と、前記一対の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池であって、  
少なくとも前記触媒反応層、ガス拡散層または流路表面が撥水性を有する燃料電池。
2. 疎水性基及び官能基を有するシラン化合物を含む撥水处理剤、またはフッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物を含む撥水处理剤を適用することにより、前記触媒反応層、ガス拡散層または流路の流路表面が撥水性を有する請求の範囲第1項記載の燃料電池。
3. 前記シラン化合物が疎水性基及び官能基を有する請求の範囲第2項記載の燃料電池。
4. 前記疎水性基の主鎖及び側鎖の少なくとも一方に、ハイドロカーボン鎖及びフルオロカーボン鎖の少なくとも1種を有する請求の範囲第3項記載の燃料電池。
5. 前記シラン化合物が式： $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_7 - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表される化合物である請求の範囲第2項記載の燃料電池。
6. 前記フッ素原子及び炭素原子を含む非ポリマー性化合物を含む撥水处理剤が、フッ素化ピッチ及び溶媒からなる請求の範囲第2項記載の燃料電池。
7. 前記フッ素化ピッチの平均分子量が500～10000である請求の範囲第6項記載の燃料電池。
8. 前記フッ素化ピッチに含まれるフッ素原子と炭素原子の比（F／

C) が 1. 25 ~ 1. 65 である請求の範囲第 6 項記載の燃料電池。

9. 前記フッ素化ピッチに含まれるフッ素原子と水素原子の比 (F / H) が 9 以上である請求の範囲第 6 項記載の燃料電池。

10. 前記フッ素化ピッチの水に対する接触角が 130 度以上である請求の範囲第 6 項記載の燃料電池。

11. 前記フッ素化ピッチが、石炭系ピッチまたは石油系ピッチの直接フッ素化により合成されたものである請求の範囲第 6 項記載の燃料電池。

12. 前記電解質層が固体高分子膜からなる請求の範囲第 1 項記載の燃料電池。

13. 触媒反応層とガス拡散層とを有する一对の電極と、前記一对の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池の製造方法において、

(a) シラン化合物及び溶媒を含む撥水処理剤、またはフッ素化ピッチ及び溶媒を含む撥水処理剤を、少なくとも触媒反応層、ガス拡散層または流路表面を構成する材料に塗布する工程、及び

(b) 前記溶媒を乾燥、除去することにより前記シラン化合物またはフッ素化ピッチを固着する工程を有する燃料電池の製造方法。

14. 触媒反応層とガス拡散層とを有する一对の電極と、前記一对の電極によって挟持された電解質層と、前記電極の外側に配され、一方の電極への燃料ガス供給用流路を有するセパレータ及び他方の電極への酸化剤ガス供給用流路を有するセパレータとを具備する単電池を、前記セパレータを介して積層した燃料電池の製造方法において、

少なくとも触媒反応層、ガス拡散層または流路表面を構成する材料に、

フッ素化ピッチを蒸着する工程を含む燃料電池の製造方法。

15. 前記触媒反応層とガス拡散層との界面に、フッ素化ピッチを蒸着する工程を含む請求の範囲第14項記載の燃料電池の製造方法。

FIG.1

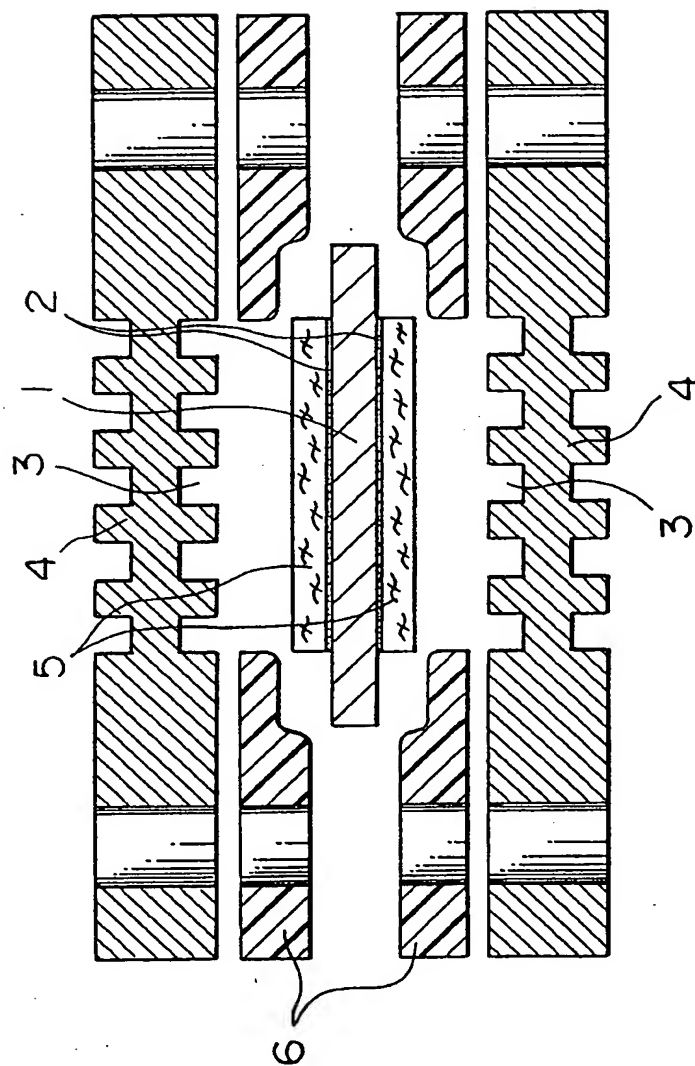




FIG.2

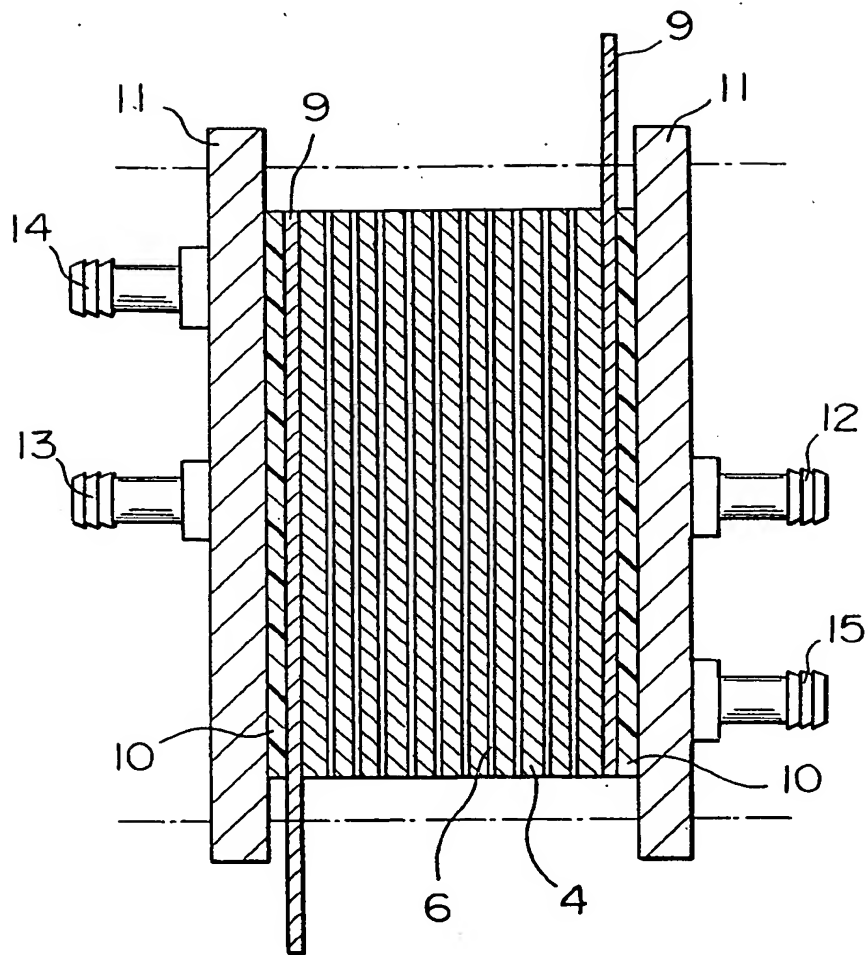


FIG.3

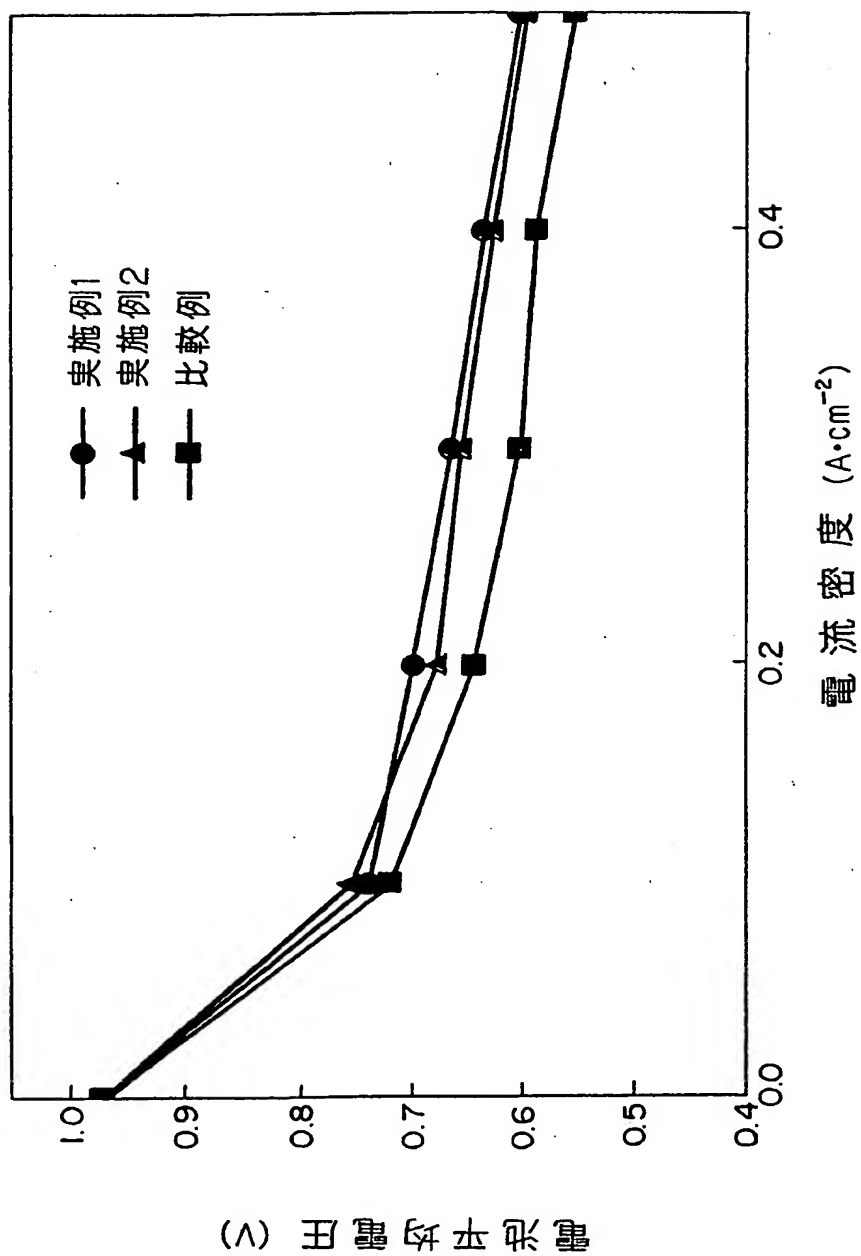


FIG. 4

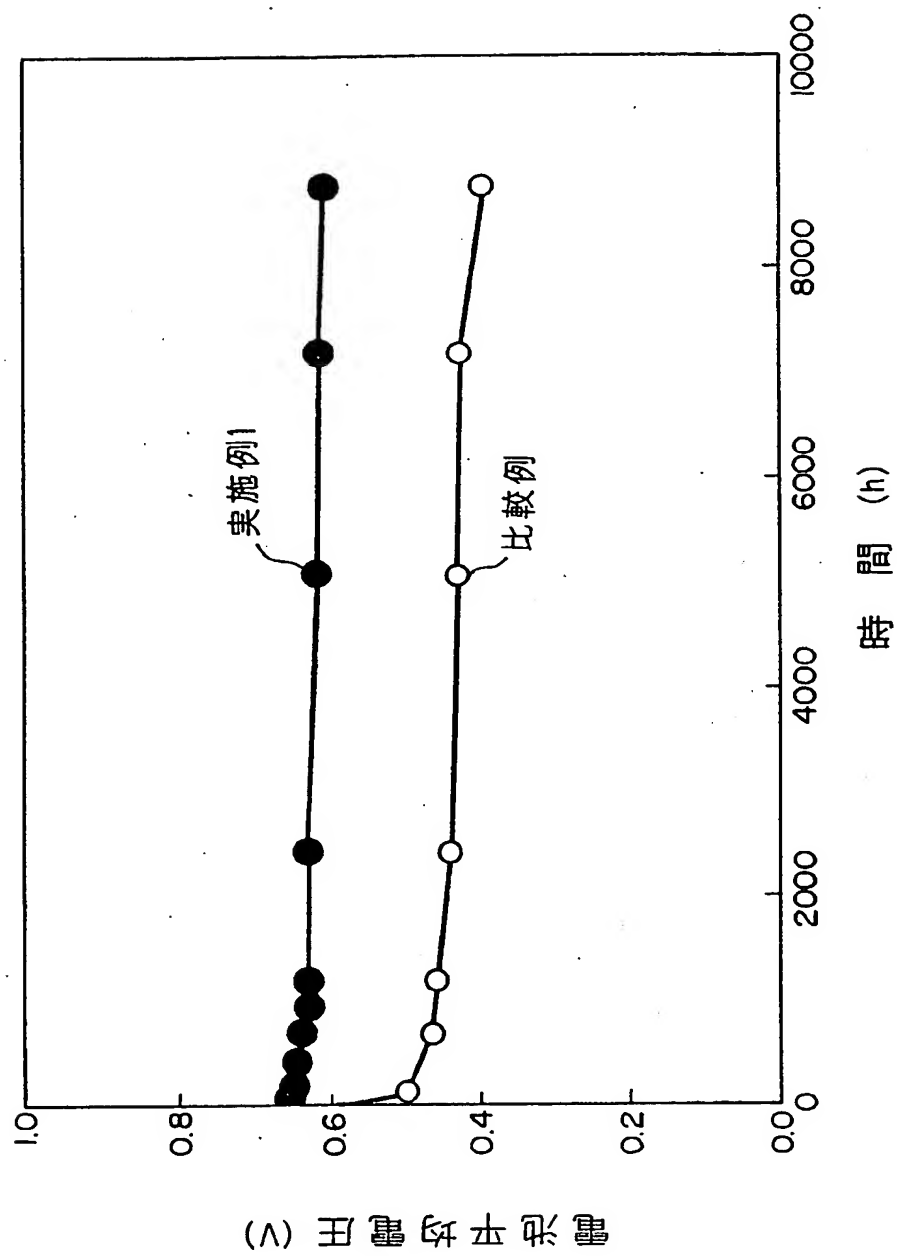


FIG. 5

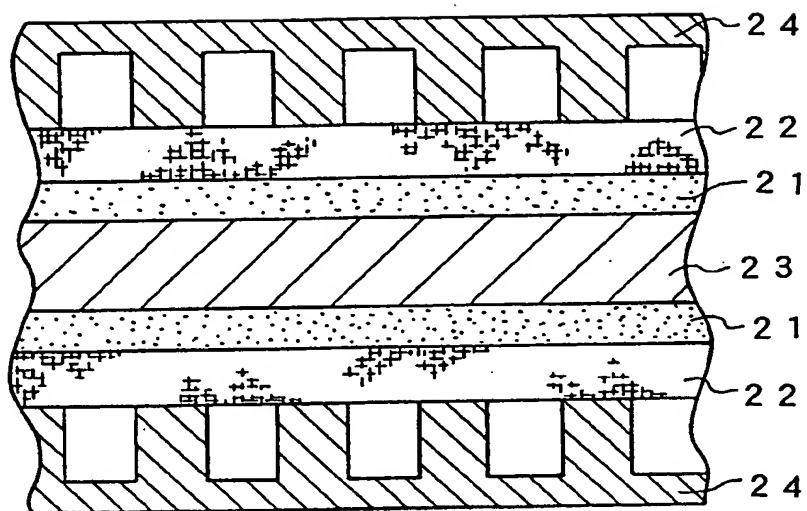


FIG. 6

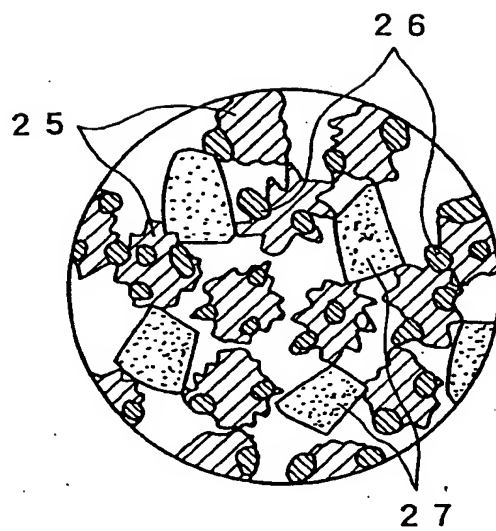


FIG. 7

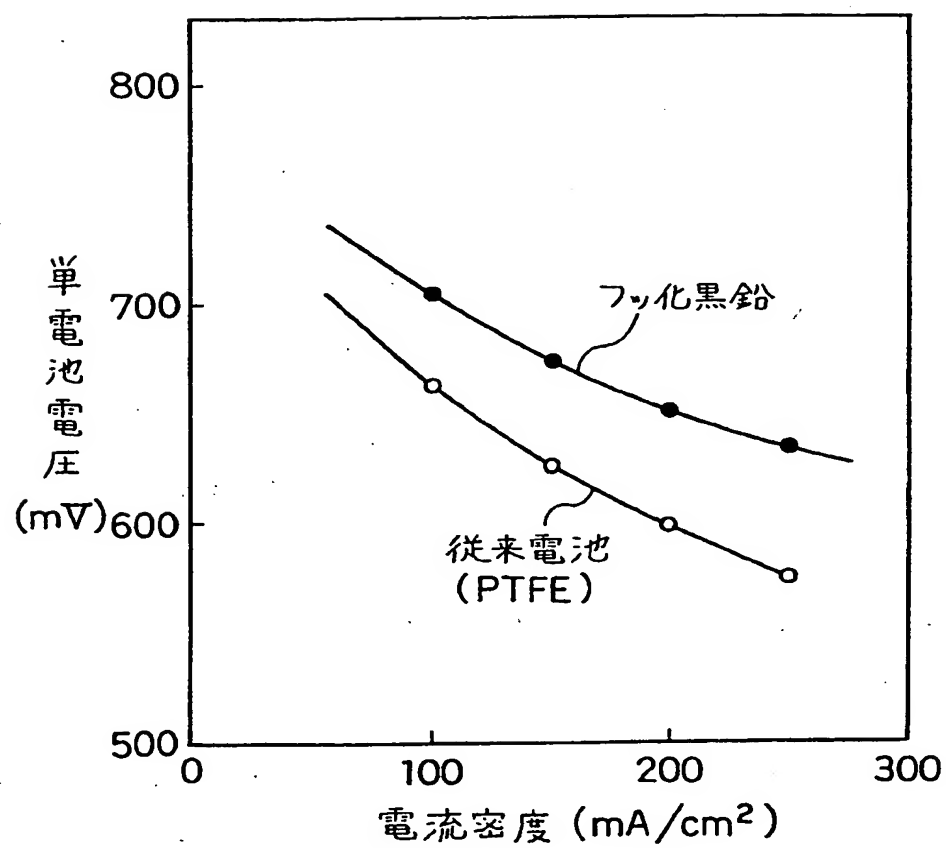


FIG. 8

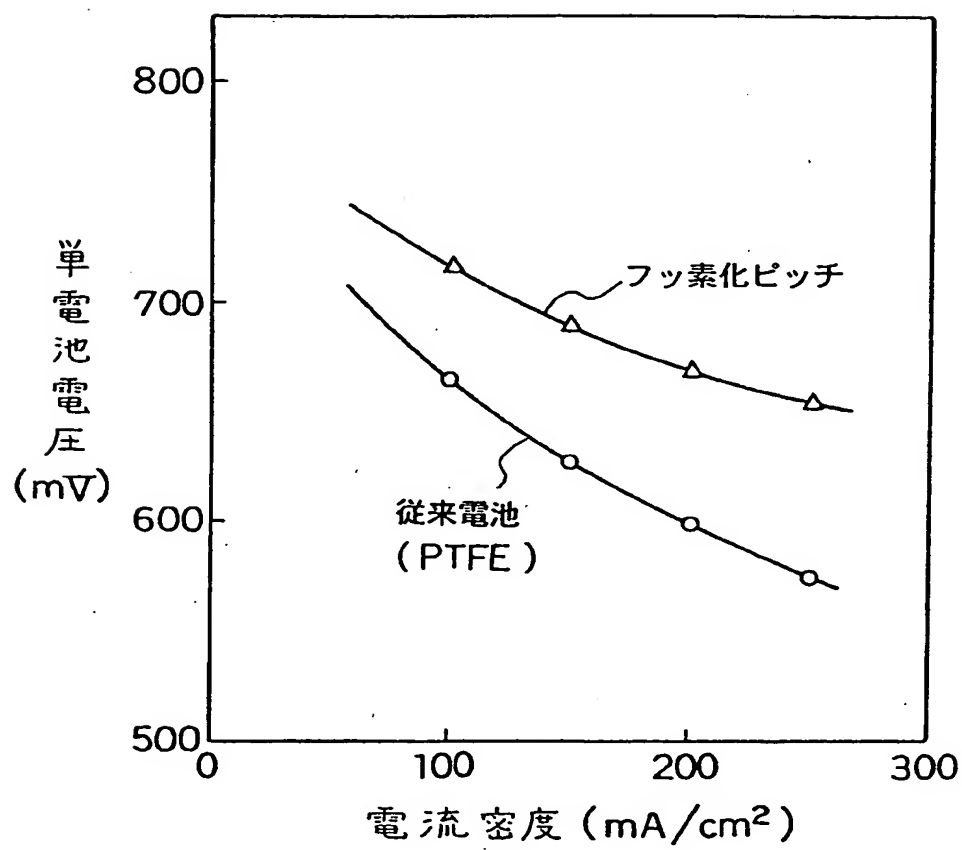
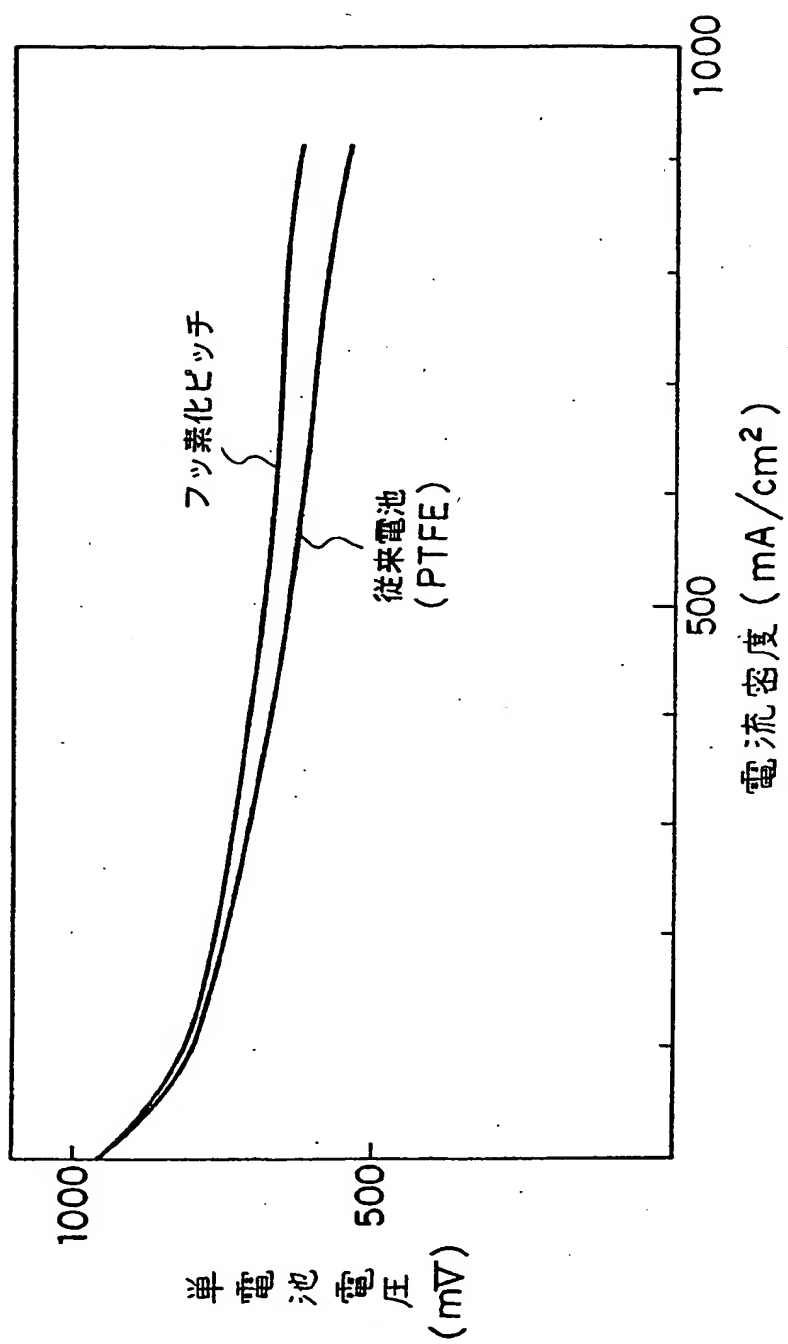


FIG. 9





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04312

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/86 H01M4/88 H01M8/02 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/86-4/98 H01M8/00-8/24 C23C22/00-22/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

STN  
 WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP,7-211324,A (Osaka Gas Co., Ltd.),	1-15
Y	11 August, 1995 (11.08.95), Claims 12-13; [0025] - [0026], [0034], [0051] - [0052], [0059] (Family: none)	2-5, 13
Y	JP,9-228063,A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), [0013], [0018], [0023], [0034], [0036], [0051] - [0052], [0059] (Family: none)	2-5, 13
Y	JP,8-261790,A (Mitsutoyo Corporation), 11 October, 1996 (11.10.96), Claim 7, [0011] (Family: none)	2-5, 13
A	JP,7-37592,A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 07 February, 1995 (07.02.95), claim 1 (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 November, 1999 (02.11.99)Date of mailing of the international search report  
24 November, 1999 (24.11.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> H01M4/86 H01M4/88 H01M8/02 H01M8/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> H01M4/86-4/98 H01M8/00-8/24 C23C22/00-22/86

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN  
 WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 7-211324, A (大阪瓦斯株式会社), 11. 8月 1995 (11. 08. 95), 特許請求の範囲請求項12- 13, 【0025】-【0026】、【0034】、【0051】 -【0052】、【0059】 (ファミリーなし)	1-15 2-5, 13
Y	J P, 9-228063, A (松下電器産業株式会社), 2. 9月 1997 (02. 09. 97), 【0013】、【0018】 【0023】、【0034】、【0036】、【0051】-【00 52】、【0059】 (ファミリーなし)	2-5, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 99

国際調査報告の発送日

24.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榊原 貴子

4X

9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-261790, A (株式会社ミットヨ), 11. 10月 ・ 1996 (11. 10. 96), 特許請求の範囲請求項7、 【0011】 (ファミリーなし)	2-5, 13
A	JP, 7-37592, A (田中貴金属株式会社), 07. 2月 ・ 1995 (07. 02. 95), 特許請求の範囲請求項1 (フ ァミリーなし)	1-15